

Rec'd PCT/PTO 31 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/051726 A1(51) 国際特許分類: H01L 21/3205,
21/768, 21/28, 21/285, 21/288, 29/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015322

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 1 日 (01.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-347753
2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阪本 利司 (SAKAMOTO, Toshitsugu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 川浦 久雄 (KAWAURA, Hisao) [JP/JP]; 〒

108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 馬場 寿夫 (BABA, Toshio) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 二瓶 史行 (NIHEY, Fumiyuki) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 落合 幸徳 (OCHIAI, Yukinori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 本郷 廣生 (HONGO, Hiroo) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

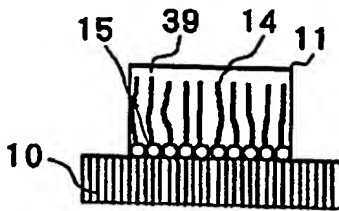
(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 半導体装置およびその製造方法



(57) Abstract: There has been a problem that microminiaturization causes increase of the resistance of wiring structure and degradation of electron migration resistance and stress migration resistance. The present invention provides a wiring structure of a semiconductor device having a low resistance even when the semiconductor device is microminiaturized, free of electron migration and stress migration, and having a high reliability and a method for manufacturing the same. A semiconductor device having a wiring or a connection plug made of a mixture of a metal and carbon nanotubes buried in a wiring groove or a via hole made in an insulating film on a substrate where a semiconductor chip is fabricated, and its manufacturing method are provided.

(57) 要約: 微細化により、配線構造の抵抗値の増大および、エレクトロンマイグレーション及びストレスマイグレーション耐性の低下が問題となっている。本発明は、微細化しても抵抗値が低く、エレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションを生じない高い信頼性をもつ半導体装置の配線構造およびその製造方法を提供することにある。半導体素子が形成された基板上の絶縁膜上に形成された配線溝あるいはビアホールにメタルとカーボンナノチューブの混合体を材料とした配線あるいは接続プラグを有する半導体装置と、その製造方法である。

WO 2004/051726 A1

明 細 書

半導体装置およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、半導体装置とその製造方法に関し、さらに詳しくは、接続プラグまたは配線を有する半導体装置とその製造方法に関するものである。

背景技術

10

半導体装置の配線材料および配線を接続する接続プラグにはCu、Alなどの低抵抗金属が用いられている。半導体装置の微細化の進行に伴って、配線および配線プラグの断面積が縮小する。この結果、

(1) 配線、接続プラグの抵抗値の増大

(2) 増大した電流密度によるメタルイオンのエレクトロマイグレーション

15

(3) プロセス中に受ける熱サイクルや動作中の発熱等によるストレスマイグレーション

が深刻化してきた。エレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションにより金属配線および接続プラグの抵抗の経時変化や、断線といった問題が発生する。

20

エレクトロマイグレーションにより配線が断線することを防止するために、低抵抗であるがマイグレーションに弱い配線材料A（例えばCuやAl）と高抵抗であるがマイグレーションに強い配線材料B（例えばチタン、タングステンやそれらのシリサイド物）を組み合わせる方法がある。この場合、配線材料Bの冗長効果によって配線の断線を防止できる。しかしながらこの方法は、配線には有効ではあるが、配線プラグには有効ではない。また、配線においては断線には至らないものの、配線抵抗が増大する問題がある。さらに、ストレスマイグレーションに対しては有効でない。

25

これに対して、エレクトロマイグレーションに対して耐性のあるカーボンナノチューブを接続プラグに用いた半導体素子が提案されている（ジャパニーズ・ジ

ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌 第41巻、ページ4370-4374、2002年)。

この例は、ビアホール中にカーボンナノチューブを形成し、上部配線層と下部配線層間を繋ぐ接続プラグとしている。5×30ミクロンメートル四方のビアホール中にカーボンナノチューブが1000本程度形成されている。

カーボンナノチューブはマイグレーション耐性が高く容易にマイグレーションが生じないことが知られている。

配線材料を組み合わせる方法では、接続プラグにおけるエレクトロマイグレーションによるボイド（空孔）の発生を防ぐことができない。また、配線においては、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションによって、一部の配線が切れることによる抵抗変化は免れない。

しかしながら、多層カーボンナノチューブが金属的な性質をもち、抵抗が低いにもかかわらず多層カーボンナノチューブを用いた接続プラグは、抵抗値が高い。理由は、カーボンナノチューブと金属配線との間の接触抵抗が大きく、カーボンナノチューブの抵抗が小さくとも、接触抵抗によって接続プラグの抵抗が大きくなることが原因である。

本発明は、微細化しても抵抗値が低く、エレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションを生じない高い信頼性をもつ半導体装置の配線構造およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明によると、エレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションに対して耐性のある配線構造を備えた半導体装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1の実施の形態の配線構造を示す模式的な断面図であり、第2図は、本発明の第1の実施の形態の配線の製造方法の各工程を説明するための模式的な断面図である。

更に第3図は、本発明の第2の実施の形態であるシングルダマシン法による配線構造を示す模式的な断面図であり、第4図は、本発明の第2の実施の形態であ

るシングルダマシン法による配線の製造方法の各工程を説明するための模式的な断面図であり、更に、第5図は、本発明の第2の実施の形態であるシングルダマシン法による接続プラグの構造を示す模式的な断面図である。更に、第6図は、本発明の第2の実施の形態であるシングルダマシン法による接続プラグの製造方法の各工程を説明するための模式的な断面図である。

また、第7図は、本発明の第3の実施形態であるデュアルダマシン法による配線及び接続プラグを説明するための模式的な断面図であり、第8図は、本発明の第3の実施形態であるデュアルダマシン法による配線及び接続プラグの製造方法の各工程を説明するための模式的な断面図である。

以下、図中で用いている符号を説明する。

符号10は、絶縁膜を、符号11、51は、配線を、符号12、29、42、49、52は、層間絶縁膜を、符号13、28、43、48は、バリアメタル層を、符号14、24、44は、カーボンナノチューブを、符号17、55は、配線溝を、符号15、25、45は、粒子を、符号18、32、57は、シード層を、符号19、33、39、58は、金属層を、符号26、46は、接続プラグを、符号16、27、30、47、50、53は、エッチングストッパ層を、符号31、56は、ビアホールを、符号54は、ホールを、符号34、59は、第1配線層を、符号35、60は、接続プラグ層を、符号61は、第2配線層を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、ライン アンド スペースが0.1 μm 以下の設計ルールで製造される半導体装置に最適な配線構造である。本発明では、金属からなる接続プラグの断面に略均一にナノ材料が配置され、更に、金属からなる配線の底面に略均一にナノ材料が形成されていることを特徴とする半導体装置である。

ここでナノ材料とは、繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料またはシリコン細線である。

これらのナノ材料が基板に対して略垂直に配向している。更に、これらのナノ材料は、接続プラグ全体に配されていることが好ましく、配線の場合は、ナノ材

料が、配線の上面近傍まで配されていることが好ましい。

更に、金属はMOCVD法または、メッキ法で形成されている方がボイドの点で有利である。

第1の製造方法としては、

- 5 絶縁性の基体上にナノメートルサイズの金属を形成する工程と、
ナノメートルサイズの金属上にナノ材料を成長させる工程と、
ナノ材料が成長した基体上に金属を堆積させる工程と、
ナノ材料を含む前記金属を配線に加工する工程と、を有することを特徴とする
半導体装置の製造方法である。

- 10 第2の製造方法としては、以下の工程で製造することができる。
絶縁性の基体に溝を形成する工程と、
少なくとも前記溝の底部にナノメートルサイズの金属を形成する工程と、
ナノメートルサイズの金属上にナノ材料を成長させる工程と、
少なくとも前記溝を埋め込むように金属を堆積させる工程と、

- 15 ナノ材料を含む前記金属を配線に加工する工程と、を有することを特徴とする
半導体装置の製造方法である。

この場合、絶縁性の基体は下層に配線あるいは半導体基板に形成された素子を有し、絶縁性の基体に形成された溝の底部の一部に下層配線あるいは素子の少なくとも一部が露出していても良い。

- 20 ナノメートルサイズの金属は前記ナノ材料を成長させる核となり、ナノメートルサイズの金属は鉄、白金、ニッケル、コバルトあるいは、ニッケルおよびコバルトのシリサイド物あるいは、酸化鉄のいずれかである。

ナノ材料は繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料または、シリコン細線である。

- 25 金属を堆積させる工程はメッキ法またはMOCVD法により金属を堆積させる方がボイドの点で有利である。

本発明の実施の形態を説明する。

金属のみからなる配線や接続プラグに過度の電流を流すと、電子流によってメタルイオンが移動する現象であるエレクトロマイグレーションが起こる。一方、

メタルイオンの移動先に機械的強度が高い、例えばカーボンナノチューブのようなナノ材料が存在すると、メタルイオンの移動は抑制される。つまりエレクトロマイグレーションは抑制される。

5 現在の半導体素子の配線や接続プラグに使用されている金、銀、銅および、アルミのような電気抵抗の低い金属は、原子が金属結合により結合されている。これに対し、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、シリコン細線のようなナノ材料を構成する原子は、共有結合により結合している。

10 カーボンナノ材料の一形態で、カーボンナノチューブの先端のみが炭素塊から突出した構造をした特開2001-64004号公報に示されるカーボンナノホーン等のカーボン材料が製造・発見されている。

カーボンナノ材料は、共有結合からなり、共有結合は金属結合よりも結合力が強いために、引き離すのに大きなエネルギーが必要なため、機械強度もエレクトロンマイグレーション耐性も金属結合よりも高い。

15 表1は、機械強度を示すヤング率を、従来例で用いられているCuおよびAlとカーボンナノチューブとを比較したものである。

【表1】

| 材料 | 電気抵抗率 ($\times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$) | ヤング率 ($\times 10^{12} \text{ Pa}$) |
|------------|---|---|
| Al | 2.74 | 0.068 |
| Cu | 1.70 | 0.126 |
| カーボンナノチューブ | < 0.1 | ~ 1 |

20 ナノ材料は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブに代表される炭素繊維、フラーレン、カーボンナノホーン等で代表されるナノサイズの炭

素材料及び、シリコン細線があげられる。

ここでカーボンナノチューブとは直径が100nm以下でアスペクト比が10以上あればよい。

5 シリコン細線とは、シリコンからなる直径1～100nm、アスペクト比が10以上の繊維状の材料をいう。

10 この中で特に繊維状の材料は、製造時の機械的ストレスや温度ストレスにより発生する接続プラグおよび配線の破断を防ぐ働きがある。接続プラグや配線を形成する金属の中に機械的強度が高い繊維上の構造体が含まれているので、建築物における鉄筋とコンクリートの関係と同様に、繊維状構造体（鉄筋）は、金属
10 （建物の骨組）の強度を増し、外部からの振動や熱収縮から接続プラグや配線（建物）を守る働きをする。

また、カーボンナノチューブの場合、多層カーボンナノチューブは金属的性質を示す。一方、単層カーボンナノチューブは、炭素シートの巻き方であるカイラリティを選ぶことで、金属的性質を示し、抵抗率は極めて小さくなる。

15 金属的性質を示す際のカーボンナノチューブの抵抗率を表1に示す。

20 カイラリティが異なると、単層カーボンナノチューブは、金属的性質または半導体的性質を持つようになる。現在の技術では、カイラリティを制御することは困難であるが、適当な割合で半導体的な単層カーボンナノチューブが含まれているとしても、本発明の優位性を覆すものではない。なぜなら、本発明の接続プラグおよび配線は、カーボンナノチューブと金属の混合材料から成っており、金属
20 の部分を電流が流れることにより、抵抗増大を防ぐことができるからである。また、カーボンナノチューブの表面が金属で覆われるために、接続プラグと配線との接触抵抗を小さくできる。

25 本発明で用いるカーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブあるいは単層カーボンナノチューブのいずれでもよい。多層カーボンナノチューブは、CVD法によって容易に生成できる。また、細線であるがゆえの量子化の制約をうけることがないために、常に金属的な性質を持つといった利点がある。

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

（第1の実施形態）

第 1 の実施の形態の半導体装置における配線構造を模式的な断面図である図 1 を用いて説明する。

図 1 において、配線 11 は金属層 39 からなり、素子または配線が形成された半導体基板（図示せず）上に形成された絶縁膜 10 上に形成されている。配線 11 を構成する金属層 39 にはカーボンナノチューブ 14 が混入されている。カーボンナノチューブ 14 は、絶縁膜 10 上に形成されたニッケルからなる粒子 15 上に形成されている。粒子 15 は、カーボンナノチューブの成長の際の触媒として働き、粒子 15 を核としてカーボンナノチューブ 14 が成長している。

第 1 の実施の形態の半導体装置の製造方法を図 2（a）から（c）を参照して用いて説明する。

（基板の形成およびカーボンナノチューブの形成）

絶縁膜 10 は、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に形成されている。

絶縁膜 10 は熱酸化法または、CVD 法で形成された膜厚 20 nm の膜で、酸化膜、窒化膜、酸窒化膜等からなる膜である。

次に、絶縁膜 10 上にスパッタ法で形成した膜厚が 2 ～ 10 nm の Ni を用い粒子 15 を形成する。

その後、該粒子 15 を核として粒子 15 上にカーボンナノチューブ 14 を成長させる（図 2（a））。

粒子 15 は、ナノメートルサイズの粒状であり、金属、金属シリサイド、金属酸化物が使用できる。ニッケル以外にも鉄、白金、コバルトあるいは、コバルトおよびニッケルのシリサイド物あるいは、酸化鉄等が知られている。

ナノメートルサイズの粒状の粒子 15 は、2 ～ 10 nm の膜を形成することで得られる。スパッタ法以外にも蒸着法、気相成長法であっても良い。

ここでカーボンナノチューブ 14 は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ等に代表される繊維状のカーボンナノ材料、カーボンナノホーン、フラーレンで代表される粒子状のカーボンナノ材料及び、シリコン細線でもよい。

カーボンナノチューブは、熱 CVD 法あるいはプラズマ CVD 法により成長を行う。熱 CVD 法を用いるとナノチューブは絡まった状態になる傾向がある。配

線の強度を高めるには、ナノチューブは絡まった状態である方が有利である。

一方、プラズマCVD法を用いるとカーボンナノチューブを基板に対して垂直に配向させることもできる。

プラズマCVD法による成長条件を以下に例示する。

5 プロセスガス：アセチレンとアンモニアの混合ガス

ガス圧：3から20 Torr

基板温度：400度から500度

DCパワー：100から200W

熱CVD法による成長条件を以下に例示する。

10 プロセスガス：メタン

ガス圧：0.1から1気圧

成長温度：500から800度

(配線の形成)

15 金属層39としてAl系合金であるAl—Cu合金(Cu5%)をスパッタ法により膜厚600nmで絶縁膜10上に堆積させた(図2(b))。

金属層39は、Al、Cu、Ag、Al系合金(例えば、Al—Si、Al—Si—Cu等)、Cu系合金(Cu—Ag等)等がある。スパッタ法以外にもメッキ法、MOCVD(有機金属化学気相成長)法であってもかまわない。

20 カーボンナノチューブの密度と金属層39を堆積する際のボイドの発生頻度とは相関があり、密度が高い程ボイドの発生頻度は高くなる。ボイドは熱膨張によって破裂する場合があります、半導体装置の信頼性を低下させる。ボイドの生成を抑制しなければならない。

25 ボイドの発生を抑制するには、(1)カーボンナノチューブを垂直に配向させる方法と(2)カーボンナノチューブの密度を下げる方法がある。(1)と(2)を併用してもよい。

カーボンナノチューブの密度は、Niの膜厚などを変えることにより制御できる。例えば、ニッケルの膜厚を薄くすればカーボンナノチューブの密度は低くなる。

最後に、公知のリソグラフィ技術と、エッチング技術を用いて配線11を形

成する（図 2（c））。

本第 1 の実施の形態の場合、配線中のカーボンナノチューブは、配線の上面近傍まで配されている方がストレスマイグレーション耐性は大きくなる。一方、エレクトロマイグレーションに対する耐性は、底面に略均一に配されていれば効果
5 があるので、カーボンナノホーンのような粒状のカーボンナノ材料であってもかまわない。

（第 2 の実施の形態）

本発明の第 2 の実施形態は、シングルダマシン法による溝配線構造である。

図 3 は、シングルダマシン法による配線構造である。

10 シングルダマシン法による配線構造を説明する。素子または配線が形成された半導体基板（図示せず）上に形成された絶縁膜 10 と絶縁膜 10 上に形成された層間絶縁膜 12 及びエッチングストッパ層 16 が形成されている。

15 配線 11 は層間絶縁膜 12 及びエッチングストッパ層 16 に形成した溝の中に形成されている。配線 11 は、バリアメタル層 13 上に形成された粒子 15 と、粒子 15 上に成長されたカーボンナノチューブ 14 を有し、金属層 39 により埋め込まれている。

粒子 15 は Fe または Ni、カーボンナノチューブ 14 は例えばカーボンナノホーンなどのカーボンファイバーやシリコン細線などでよい。

次に図 4 を用いてシングルダマシン法による配線構造の製造方法を説明する。

20 （配線溝 17 の形成）

25 絶縁膜 10 と、絶縁膜 10 上に形成された層間絶縁膜 12 および、層間絶縁膜 12 上にプラズマ CVD 法で形成された SiC（膜厚 30 nm）からなるエッチングストッパ層 16 とが、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に形成されている。エッチングストッパ層 16 は、配線となる金属が絶縁膜中に拡散することを防止する拡散防止膜としても働く。

絶縁膜 10（膜厚 300 nm）はシリコン基板を熱酸化することで形成した酸化膜であっても、CVD 法（化学気相法）で成膜された酸化膜、窒化膜及び、酸窒化膜であってもかまわない。

層間絶縁膜 12（膜厚 600 nm）は例えば CVD 法で形成されたシリコン

酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜、あるいは低誘電率で電圧耐性が高い例えば特開平2002-118169号公報に示される、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテンのような有機物であってもかまわない。微細化に伴い配線の間隔が狭くなっているために、配線間容量を下げるために低誘電率で電圧耐性の高い有機物材料の研究が広く行われている。

エッチングストッパ層16は、層間絶縁膜よりもエッチングレートが高いものが好ましく、更に、金属原子が絶縁膜中に拡散するのを防止する拡散防止膜としても働く必要があり、SiC以外にシリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜等が好ましい(図4(a))。

その後公知のフォトリソグラフィ技術およびエッチング技術を用いて、配線溝17を形成する(図4(b))。

(バリアメタルの形成)

配線溝17を含む基板10全面にバリアメタル層13として膜厚50nmのTaをスパッタ法により成膜する(図4(c))。

バリアメタル層13は、金属原子が絶縁膜中に拡散するのを防止する膜である。Ti、TiN、またはTiとTiNの2層(Tiが下層)構造、あるいはTa、Ta₂N₃、またはTaとTa₂N₃の2層(Taが下層)層構造等が好ましい。

(カーボンナノチューブの形成)

第1の実施の形態と同様に、スパッタ法で形成した膜厚が2~10nmのNiを用い粒子15を配線溝17の底部に形成する。その後、粒子15を核として粒子15上にカーボンナノチューブを成長する。カーボンナノチューブは配線溝17からはみ出す程度(800nm程度)まで成長させる(図4(d))。

(配線の形成)

シード層18として膜厚50nmのCuをスパッタ法により形成し(図4(f))、メッキ法によってCuからなる650nmの金属層19を堆積させ、総計700nmのCu層からなる金属層をバリアメタル層13上に形成する。

シード層18の形成には、MOCVD法(有機金属化学気相成長法)を用いてもよい。

金属層19をMOCVD法(有機金属化学気相成長法)で形成する場合シード

層 18 の形成を省略してもかまわない。

メッキ法やMOCVD法は、スパッタ法よりもボイドが生じにくい。

配線 11 は、シード層 18 及び金属層 19 で構成される。

5 溝配線の場合、Al や Al 系合金よりも、Cu や Ag あるいは、Cu 系合金 (Cu-Ag 等)、Ag 系合金 (Ag-Cu 等) 等が用いられていることが多い。

最後に、公知のCMP法 (化学機械的研磨法) によって配線溝 17 中以外の余分なCu層、カーボンナノチューブ、Niを削り取り、配線 11 を形成する。CMPでは、シリカを主成分とする研磨剤に過酸化水素を混合した研磨溶液 (スラリー) を用いる (図 4 (g))。

10 シード層 18 は、金属層 19 と同一組成であっても金属層 19 と異なった組成であってもかまわない。

次に、下層配線と上層配線とを接続する接続プラグの構造を図面を用いて説明する。

15 第 1 層配線層 34 (層間絶縁膜 12 に形成された) に形成された配線 11 と接続する接続プラグ層 35 を提供するものである。

図 5 をもちいて、下層の配線 11 に接続する、接続プラグの構造を説明する。

図 5 において図 3 と同じものは同一番号を用いている。

尚、図 5 における配線 11 にはカーボンナノチューブを混入していないが、図 3 のようにカーボンナノチューブ 14 を混入してあっても良い。

20 第 1 配線層 34 は、層間絶縁膜 12、配線 11、バリアメタル層 13、エッチングストッパ層 16 及び 27 から構成されている。

第 1 配線層 34 上の接続プラグ層 35 は、層間絶縁膜 29、接続プラグ 26、バリアメタル層 28、粒子 25、エッチングストッパ層 30 から構成されている。接続プラグ 26 中にはカーボンナノチューブ 24 が混入している。

25 図 5 には接続プラグと接続される上層配線が形成されていないが、上層配線も図 4 と同様な製造方法で形成できる。

接続プラグにカーボンナノチューブのような機械的強度が高く、エレクトロマイグレーション耐性の高い構造体が含まれることで、上層配線及び、下層配線にカーボンナノチューブのような機械的強度が高く、エレクトロマイグレーション

耐性の高い構造体を含ませなくてもエレクトロマイグレーションは生じない。

一方、ストレスマイグレーションは、配線を構成する金属に機械的強度が高い構造体を混入させた方が効果的である。

5 以下、図6 (a) から (g) を参照して、第2の実施の形態の配線構造の接続プラグの製造方法を説明する。

(第1配線層およびビアホール形成)

10 半導体素子が形成されたシリコン基板 (図示せず) 上に形成された絶縁膜10と、絶縁膜10上に形成された層間絶縁膜12と該第1の層間絶縁膜12に形成された溝部に形成された配線11はバリアメタル層13と金属とからなっている。層間絶縁膜12上にエッチングストッパ層16および27が形成されている。エッチングストッパ層16上に層間絶縁膜29とエッチングストッパ層30が形成されている (図6 (a))。

層間絶縁層29は層間絶縁膜12と同様に形成される。

15 その後公知のフォトリソグラフィ技術およびエッチング技術を用いて、ビアホール31を形成する (図6 (b))。

(バリアメタル形成)

溝配線と同様にビアホール31を含む基板全面にバリアメタル層28として膜厚10から30nmのTaをスパッタ法により成膜する (図6 (c))。

(カーボンナノチューブ形成)

20 粒子25となるNi、カーボンナノチューブ24を形成する。カーボンナノチューブはビアホール31からはみ出す程度 (800nm程度) まで成長させる (図6 (d))。

(配線形成)

25 シード層32として膜厚30nmのCuをスパッタ法により形成し (図6 (e))、メッキ法によって670nmのCuからなる金属層33を堆積させ、総計700nmのCu層をTa膜上に形成する (図6 (f))。シード層およびCu層の形成には、MOCVD法 (有機金属化学気相成長法) を用いてもよい。最後に、従来技術であるCMP法によってビアホール中以外の余分なCu層、カーボンナノチューブ、Niを削り取り、接続プラグ26を形成する (図6 (g))。

接続プラグ 26 は図 4 で説明した配線 11 と同様に製造できる。

(第 3 の実施の形態)

第 3 の実施の形態は、配線と接続プラグとを同時に形成するデュアルダマシン法による溝配線構造について説明する。

5 図 7 をもちいてデュアルダマシン法による配線構造を説明する。

図 7 においても図 3、図 5 と同じものは同一番号を用いている。

尚、図 7 における配線 11 にはカーボンナノチューブを混入していないが、図 3 のようにカーボンナノチューブ 14 が混入してあっても良い。

10 第 1 配線層 59 は、層間絶縁膜 12、配線 11、バリアメタル層 13、エッチングストッパ層 16 及び 47 から構成されている。

本実施の形態は、半導体素子を含む基板（図示せず）上に形成された絶縁膜 10 上に、第 1 層配線層 59、接続プラグ層 60 および第 2 配線層 61 を提供するものである。第 1 配線層 59 は、層間絶縁膜 12、配線 11、バリアメタル層 13、エッチングストッパ層 16 及び 47 から構成されている。

15 第 1 配線構造上の接続プラグ層 60 は、層間絶縁膜 49、接続プラグ 46、バリアメタル層 48、粒子 45、エッチングストッパ層 50 から構成されている。接続プラグ 46 中にはカーボンナノチューブ 44 が混入している。

20 第 2 配線層 61 は、層間絶縁膜 52、配線 51、バリアメタル層 48、エッチングストッパ層 53 から構成されている。配線 51 中にはカーボンナノチューブ 44 が混入している。

以下、図 8 (a) から (h) を参照して、本発明の第 3 の実施の形態であるデュアルダマシン法の製造方法を説明する。

(第 1 配線層およびビアホール形成)

25 第 2 の実施の形態と同様な方法を用いてエッチングストッパ層 47 を除いた第 1 配線層 59 を形成する。

次に、膜厚 30 nm の SiC 膜からなるエッチングストッパ層 47、51、53、プラズマ CVD 法により膜厚 600 nm のシリコン酸化膜からなる層間絶縁膜 49、52 をエッチングストッパ層 47、層間絶縁膜 49、エッチングストッパ層 51、層間絶縁膜 52、エッチングストッパ層 53 の順に形成する（図 8

(a))。

その後フォトリソグラフィ技術およびエッチング技術を用いて、エッチングストッパ層51、層間絶縁膜52、エッチングストッパ層53を貫通するホール54を形成する(図8(b))。

- 5 ホール54はビアホール56と同一パターンにしておく。次に、フォトリソグラフィ技術およびエッチング技術を用いて、第2配線層61中に配線溝55を形成する。このとき、ホール54のパターンは層間絶縁膜49に転写されビアホール56が形成される(図8(c))。

(バリアメタルの形成)

- 10 配線溝55、ビアホール56を含む基板全面にバリアメタル層48として膜厚10から30nmのTaをスパッタ法により成膜する(図8(d))。

(カーボンナノチューブの形成)

- 15 粒子45となるNi、カーボンナノチューブ44を形成する。カーボンナノチューブ44はビアホール56からはみ出す程度(800nm程度)まで成長させる(図8(e))。

(配線及び、接続プラグの形成)

シード層57として膜厚30nmのCuをスパッタ法により形成し(図8(f))、メッキ法によって1370nmのCuからなる金属層58を堆積させ、総計1400nmのCu層をTa膜上に形成する(図8(g))。

- 20 シード層およびCu層の形成には、MOCVD法(有機金属化学気相成長法)を用いてもよい。

ボイド発生抑制は、前述の方法で行える。

- 25 最後に、従来技術であるCMP法(化学機械的研磨法)によってビアホール55中以外の余分なCu層、カーボンナノチューブ、Niを削り取り、配線51および接続プラグ46を形成する(図8(h))。

(第4の実施の形態)

第1の実施形態から第3の実施の形態では、配線となる溝あるいはビアの底面に、核となる粒子を形成後、該核にカーボンナノチューブを成長させ、その後、金属膜を成膜して、溝配線構造を形成していた。

本実施の形態においては、例えば、図4(c)で配線となる溝を形成し、バリアメタル層を形成後、カーボンナノ材料(単層・多層/金属的、半導体的、絶縁的カーボンナノチューブ等に代表される繊維状のナノ材料、カーボンナノホーンおよびフラーレン等に代表される粒子状のカーボンナノ材料および、シリコン細線のようなナノ材料であっても良い)を含んだメッキ液を用いたメッキ法によってカーボンナノチューブを含む配線を形成するものである。

本実施の形態の、カーボンナノチューブを含んだメッキ液を用いたメッキ法を用いることで、第1~3の実施の形態で説明した、粒子を形成する工程、カーボンナノチューブを形成する工程を省略することができる。

メッキ液は、溝配線構造に銅を用いる場合、通常の硫酸銅系のメッキ液を用いることができる。例えば、硫酸銅0.1M、カーボンナノチューブ1.0g/L、界面活性剤を混合した溶液を用い、メッキを行う前に、カーボンナノチューブがメッキ液に十分分散するよう超音波を10分間行った後、通常の条件で電解メッキを行った。尚、超音波による分散は、メッキを行っている間、行っても良い。

メッキ液中のカーボンナノチューブの含有量は、メッキにより形成される膜の特性により要求されるカーボンナノチューブの含有量で異なるが、0.2g/L以上、好ましくは、0.5g/L以上、より好ましくは1.0g/Lである。0.2g/L以上であれば、膜中にカーボンナノチューブが分散される。上限は特に設ける必要はないが、25g/L以下、好ましくは15g/L、より好ましくは10g/L以下である。25g/L以下であれば、メッキ膜中にカーボンナノチューブが均一に分散する。

尚、本実施の形態では、銅の電解メッキを例示したが、通常メッキが行われる金・銀等の他の金属でも銅と同様に、メッキすることができる。

電解メッキ液は、特に本実施の形態に特有なメッキ液を用いる必要はなく、市販のメッキ液を用いて行うことができる。

更に、無電解メッキに対応することもできる。

本実施の形態においては、ナノ材料として、カーボンナノチューブを用いたが、単層・多層/金属的、半導体的、絶縁的カーボンナノチューブ等に代表される繊維状のナノ材料、カーボンナノフオーンおよびフラーレン等に代表される粒子状

のカーボンナノ材料およびシリコン細線のようなナノ材料であっても良い。

- 5 カーボンナノ材料（単層・多層／金属的、半導体的、絶縁的カーボンナノチューブ等に代表される繊維状のナノ材料、カーボンナノホーンおよびフラーレン等に代表される粒子状のカーボンナノ材料および、シリコン細線のようなナノ材料であっても良い）を含んだメッキ液を用いたメッキ法によってカーボンナノチューブを含む配線を形成すると、配線やビアとして形成される金属膜中にボイドが発生することがないという格別な効果を奏するものである。

請求の範囲

1. 金属からなる接続プラグの断面に略均一にナノ材料が配置されていることを特徴とする半導体装置。
- 5 2. 金属からなる配線の底面に略均一にナノ材料が形成されていることを特徴とする半導体装置。
3. 前記ナノ材料が繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料またはシリコン細線である請求項 1 に記載の半導体装置。
4. 前記ナノ材料が繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料またはシリコン細線である請求項 2 に記載の半導体装置。
- 10 5. 前記ナノ材料が基板に対して略垂直に配向していることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。
6. 前記ナノ材料が基板に対して略垂直に配向していることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置。
- 15 7. 前記ナノ材料は、前記接続プラグ全体に配されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。
8. 前記ナノ材料が、前記配線の上面近傍まで配されていることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置。
9. 前記金属がMOCVD法または、メッキ法で形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。
- 20 10. 前記金属がMOCVD法または、メッキ法で形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置。
11. 絶縁性の基体上にナノメートルサイズの粒子を形成する工程と、
前記ナノメートルサイズの粒子上にナノ材料を成長させる工程と、
25 前記ナノ材料が成長した基体上に金属を堆積させる工程と、
前記ナノ材料を含む前記金属を配線に加工する工程と、
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
12. 絶縁性の基体に溝を形成する工程と、
少なくとも前記溝の底部にナノメートルサイズの粒子を形成する工程と、

前記ナノメータサイズの粒子上にナノ材料を成長させる工程と、
少なくとも前記溝を埋め込むように金属を堆積させる工程と、
前記ナノ材料を含む前記金属を配線に加工する工程と、
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 5 1 3. 前記絶縁性の基体は下層に配線あるいは半導体基板に形成された素子を有し、

前記絶縁性の基体に形成された溝の底部の一部に前記下層配線あるいは前記素子の少なくとも一部が露出していることを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

- 10 1 4. 前記ナノメートルサイズの粒子は鉄、白金、ニッケル、コバルトあるいは、ニッケルおよびコバルトのシリサイド物あるいは、酸化鉄のいずれかであることを特徴とする請求項 1 1 に記載の半導体装置の製造方法。

- 15 1 5. 前記ナノメートルサイズの粒子は鉄、白金、ニッケル、コバルトあるいは、ニッケルおよびコバルトのシリサイド物あるいは、酸化鉄のいずれかであることを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

1 6. 前記ナノ材料は繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料または、シリコン細線であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の半導体装置の製造方法。

- 20 1 7. 前記ナノ材料は繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料または、シリコン細線であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

1 8. 前記金属を堆積させる工程はメッキ法または MOCVD 法により金属を堆積させることを特徴とする請求項 1 1 に記載の半導体装置の製造方法。

- 25 1 9. 前記金属を堆積させる工程はメッキ法または MOCVD 法により金属を堆積させることを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

2 0. 前記金属からなる接続プラグが、ナノ材料を含んだメッキ液を用いたメッキ法によって形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

2 1. 前記金属からなる配線が、ナノ材料を含んだメッキ液を用いたメッキ法によって形成されたことを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置。

22. 絶縁性の基体上にナノ材料を含んだメッキ液を用い、ナノ材料を含んだ金属メッキ膜を形成する工程と、

前記ナノ材料を含む前記金属メッキ膜を配線に加工する工程と、
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

5 23. 絶縁性の基体に溝を形成する工程と、

少なくとも前記溝を埋め込むように、ナノ材料を含んだメッキ液を用い、ナノ材料を含んだ金属メッキ膜を形成する工程と、

前記ナノ材料を含む前記金属メッキ膜を配線に加工する工程と、
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

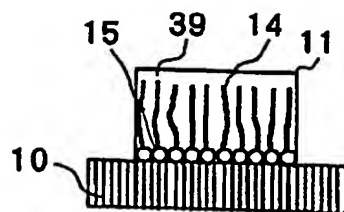
10 24. 前記絶縁性の基体は下層に配線あるいは半導体基板に形成された素子を有し、

前記絶縁性の基体に形成された溝の底部の一部に前記下層配線あるいは前記素子の少なくとも一部が露出していることを特徴とする請求項23に記載の半導体装置の製造方法。

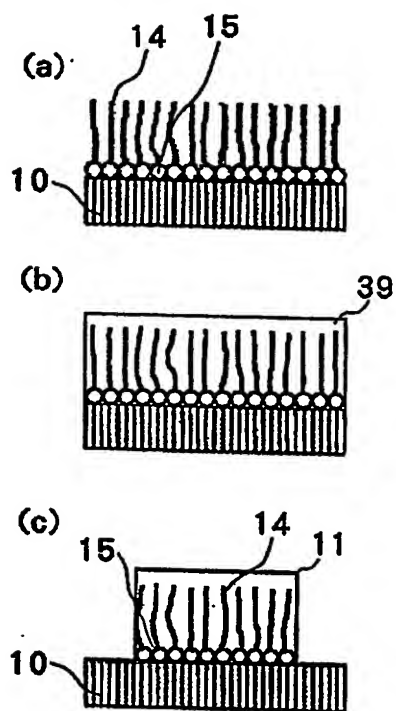
15 25. 前記ナノ材料は繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料または、シリコン細線であることを特徴とする請求項22に記載の半導体装置の製造方法。

20 26. 前記ナノ材料は繊維状のカーボンナノ材料、粒子状のカーボンナノ材料または、シリコン細線であることを特徴とする請求項23に記載の半導体装置の製造方法。

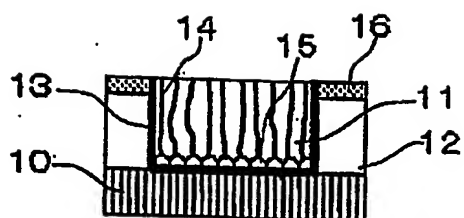
第 1 図



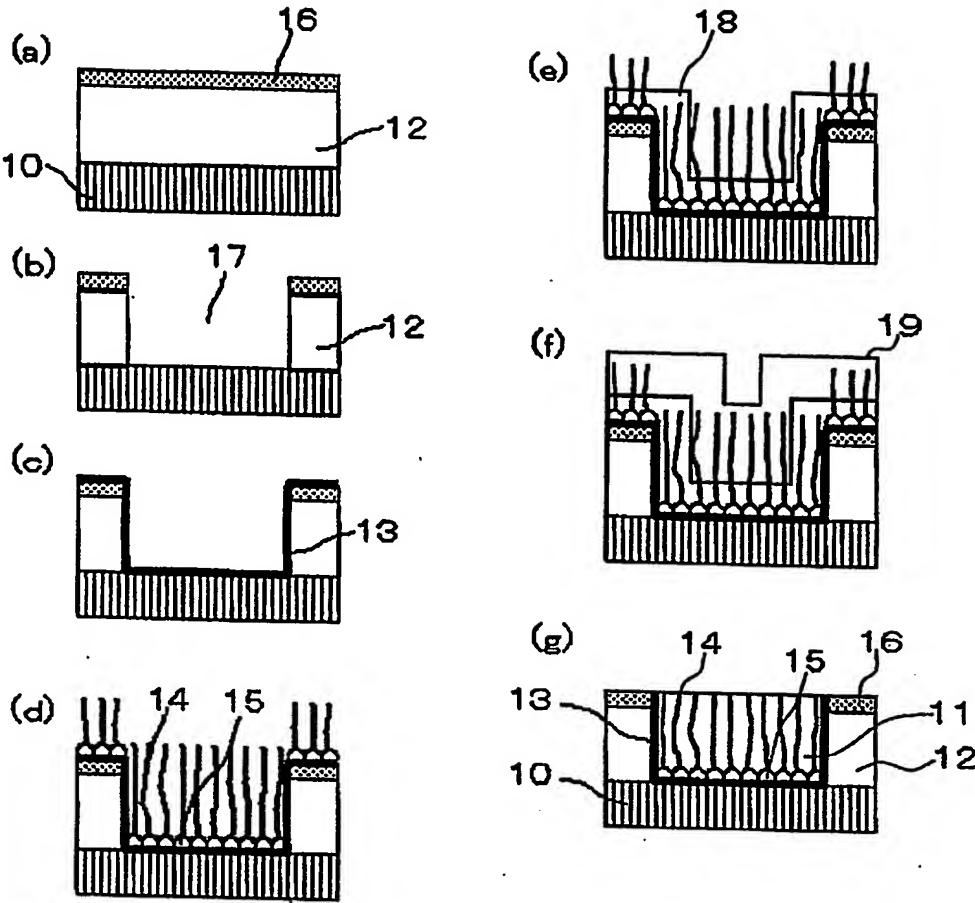
第 2 図



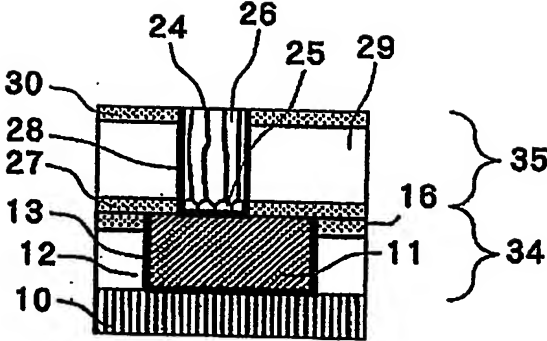
第 3 図



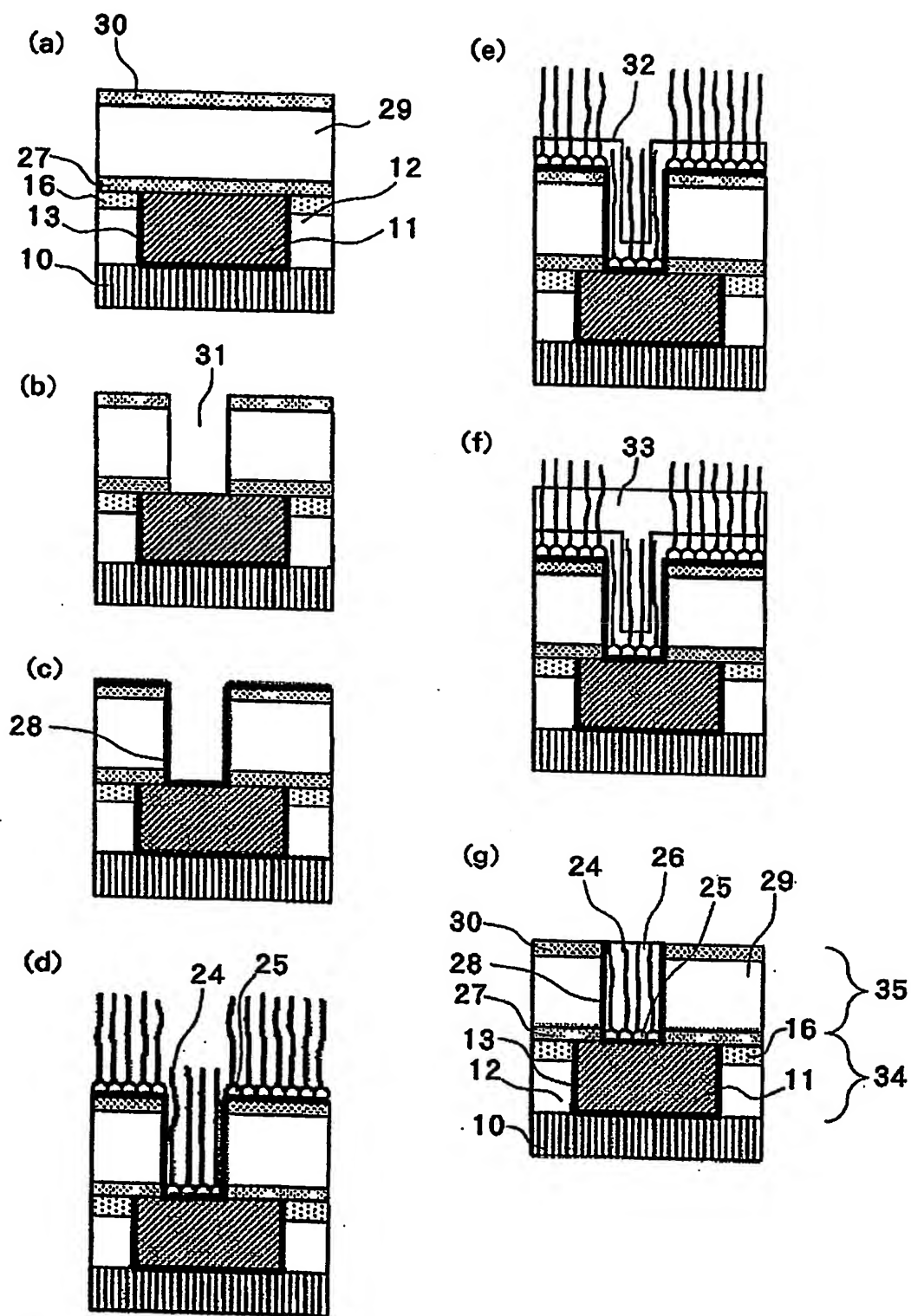
第 4 図



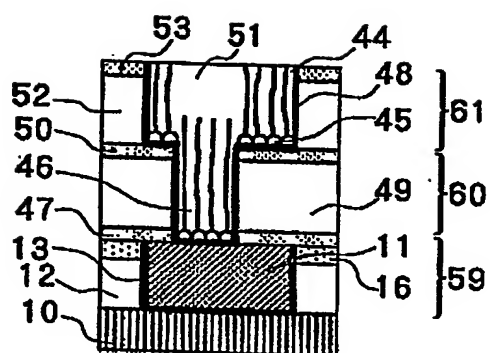
第 5 図



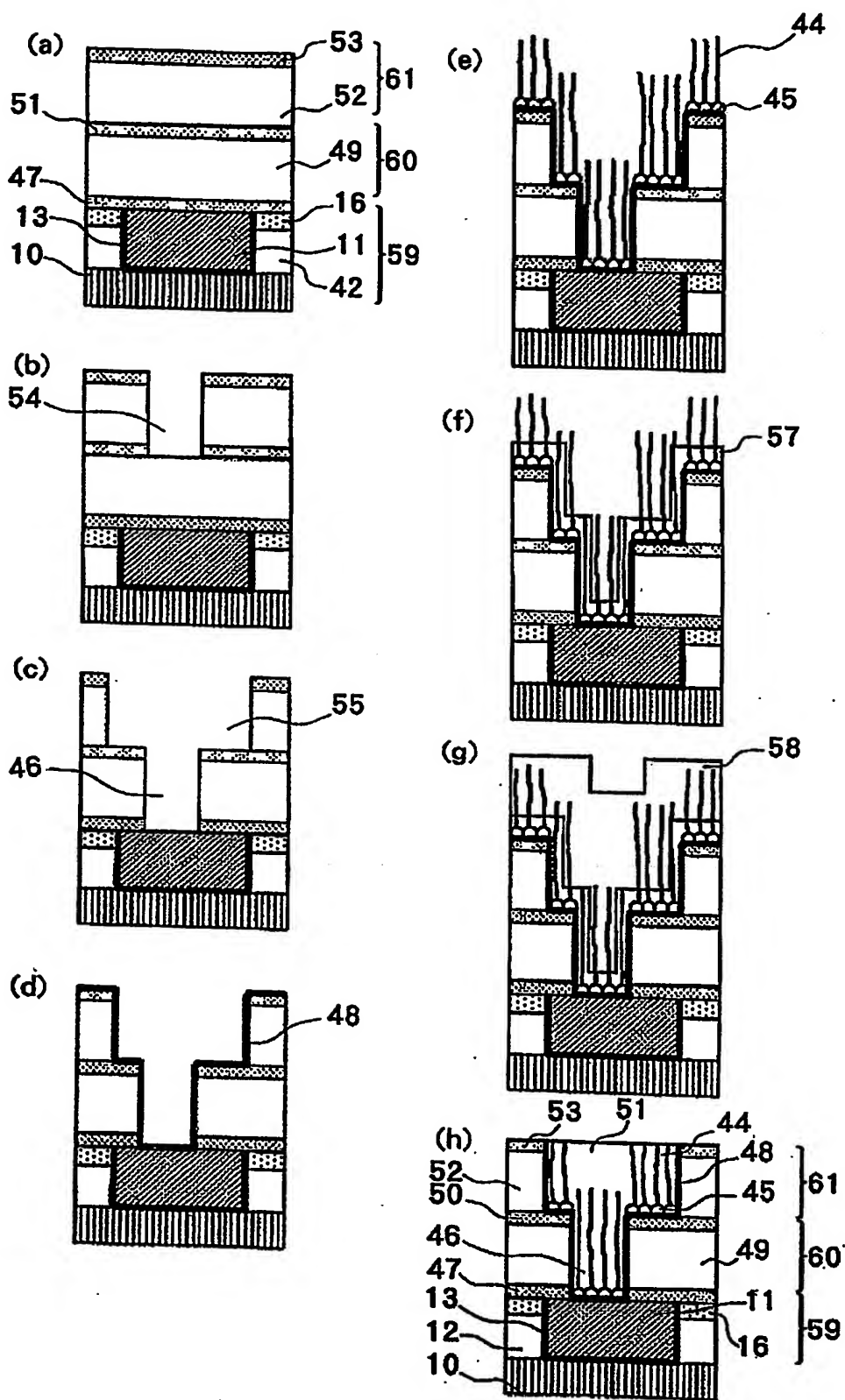
第 6 図



第 7 図



第 8 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/3205, H01L21/768, H01L21/28, H01L21/285,
H01L21/288, H01L29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/3205, H01L21/768, H01L21/28, H01L21/285,
H01L21/288, H01L29/06, C23C18/00, C23C20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|----------------------------|
| X Y | JP 2002-329723 A (Fujitsu Ltd.), 15 November, 2002 (15.11.02), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) | 1-8, 11-17 9, 10, 18-26 |
| Y | JP 2001-283716 A (Toshiba Corp.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) | 9, 10, 18-26 |
| P, A | US 2003/0211724 A1 (TEXAS INSTRUMENTS INC.), 13 November, 2003 (13.11.03), Full text; Figs. 1 to 4 & JP 2004-6864 A Full text; Figs. 1 to 4 | 1-26 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | | | |
|--------------------------------------|---|--------------------------|---|
| * "A" "E" "L" "O" "P" | Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" "X" "Y" "&" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family |
|--------------------------------------|---|--------------------------|---|

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/3205, H01L21/768, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/288, H01L29/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/3205, H01L21/768, H01L21/28, H01L21/285, H01L21/288, H01L29/06, C23C18/00, C23C20/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | J P 2002-329723 A (富士通株式会社) 2002. 11. 15, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし) | 1-8, 11-17 |
| Y | | 9, 10, 18-26 |
| Y | J P 2001-283716 A (株式会社東芝) 2001. 10. 12, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし) | 9, 10, 18-26 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 長谷山 健

4M

9171

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| PA | US 2003/0211724 A1 (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 2003. 11. 13, 全文, 第1-4図 & JP 2004-6864 A 全文, 第1-4図 | 1-26 |